ÜBER EINIGE DERIVATE

DER

ORTHO- UND PARA-TOLUIDINSULFOSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

BERNHARDT POLLINI

AUS HAMBURG.

FRANKFURT a. M.

DRUCK UND VERLAG VON R. MORGENSTERN.

1890.

ÜBER EINIGE DERIVATE

DER

ORTHO- UND PARA-TOLUIDINSULFOSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

BERNHARDT POLLINI

AUS HAMBURG.

FRANKFURT a. M.
DRUCK UND VERLAG VON R. MORGENSTERN.
1890.

Seinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

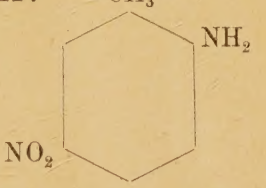
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard, für sein reges Interesse an der Arbeit, und Herrn Professor Nietzki, für die Anregung und den bewährten Rath, den er mir während meines Studiums stets zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Ueber einige Derivate der Ortho- und Para-Toluidinsulfosäure.

Die Nitroderivate der isomeren Toluidine sind einerseits durch partielle Reduction der Dinitrotoluole, anderseits durch Nitrirung der Toluidine, oder ihrer Acetylderivate, dargestellt worden. Je nach der Wahl der einen oder andern Methode, und je nach den dabei eingehaltenen Bedingungen, gelingt es, die eine oder andere der theoretisch isomeren Modificationen darzustellen.

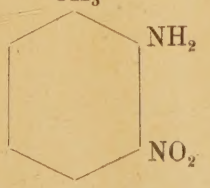
Nachstehend folgt eine Uebersicht der bisher dargestellten Nitrotoluidine und ihrer Bildungsweisen.

1. *Beilstein* und *Kuhlberg* gewannen durch Nitriren von Orthoacettoluid, mit concentrirter Salpetersäure, in der Kälte das Nitrotoluidin mit dem S-P. 127 ° CH_3

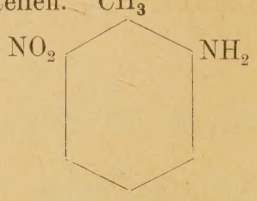


während:

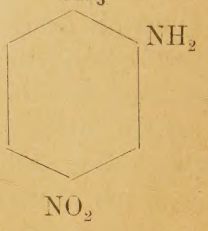
2. *Lellmann* und *Würthner,* daraus durch Nitriren mit concentrirter Salpetersäure, in Eisessiglösung und nachheriger Erwärmung des Productes das Nitrotoluidin mit dem S-P 97 ° erhielten CH_3



3. *Cunerth* gelang es durch partielle Reduction von sogenanntem flüssigen Dinitrotoluol das Nitrotoluidin mit dem S-P. 94.5 ° darzustellen.

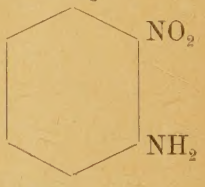


4. *Nölting* gewann aus Orthoacettoluid in schwefelsaurer Lösung durch Nitriren mit concentrirter Salpetersäure das Nitrotoluidin mit dem S.-P. 107 °

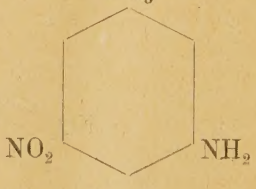


Vom Metatoluidin, sind folgende drei mono-Nitroderivate gewonnen worden:

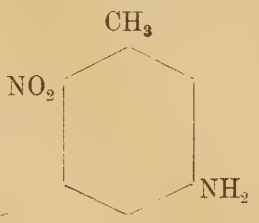
1. Von *Beilstein* und *Kuhlberg* ist durch Nitriren von Metaacettoluid mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte das Nitrotoluidin mit dem S.-P. 132—134 ° erhalten worden.



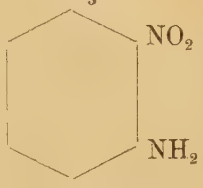
2. Durch Behandeln von sym Metadinitrotoluol mit alkoholischer Schwefelammonium unter gelinder Erwärmung gewannen *Neville* und *Winter* das sym Nitrotoluidin mit dem S -P. 98 °



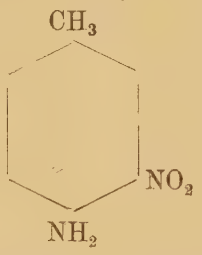
3) *Limpricht* erhielt durch Reduction des Dinitrotoluols 1,3,6 (CH_3 in Stellung 1) mit alkoholischen Schwefelammonium in der Wärme das Nitrotoluidin mit dem S.-P. 53 °



Vom Paratoluidin sind bis jetzt erst zwei Mononitroderivate bekannt, das Eine erhielt *Beilstein* und *Kuhlberg*, durch Reduction des Dinitrotoluols 1, 2, 4 (CH_3 in Stellung 1) mit Schwefelammonium, es hat den S.-P. 78° CH_3



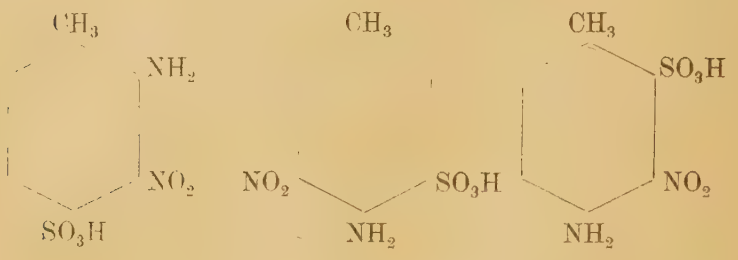
während *Anschutz* daraus das andere, durch Reduction mit $Sn\,Cl_2$ erhielt, es hat den S.-P. 107 °, die Nitrogruppe befindet sich zur Amidogruppe in Ortho-Stellung



Hauptzweck dieser Arbeit sollte nun sein, zu beobachten wohin die Nitrogruppe bei der Acettoluidinsulfosäure tritt. Es galt die Beobachtung zu bestätigen, dass die Nitrogruppe zur acetylirten Amidogruppe gewöhnlich in Para-Stellung tritt, ist selbige besetzt, so tritt sie in Ortho-Stellung.

Von folgenden drei Acettoluidinsulfosäuren wurde ausgegangen: Von der Ortho acettoluidin-para-Sulfosäure, von der Para acettoluidin-ortho-Sulfosäure, und von der Para acettoluidin - meta - Sulfosäure. Es bestätigte sich hier

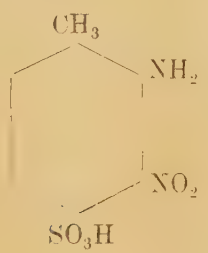
vollkommen oben erwähnte Beobachtung, indem jedesmal die Nitrogruppe zur Amidogruppe in Orthostellung trat, wie folgende Uebersicht zeigt:



Indem nun die Sulfogruppe aus eben angeführten Sulfosäuren abgespalten wurde, erhielt ich zwei Nitrotoluidine mit dem Schmelzpunkt 97 ° und 114 °, welch ersteres schon von *Lellmann,* letzteres von *Nölting* auf andere Art dargestellt worden sind, wie das in der Eingangs zusammengestellten Uebersicht zu ersehen ist.

I.

Metanitroorthotoluidinparasulfosaures Kali.



Man gelangt zu dem Nitroproduct auf zweierlei Wege:

1. Indem Orthotoluidin direct sulforirt, dann acetylirt und zuletzt nitrit oder:

2 Indem Orthotoluidin zuerst acetylirt, dann sulforirt und schliesslich nitrit wird.

Es wurde nun nach beiden Methoden das Nitroderivat dargestellt, und man gelangte jedesmal, wie in Folgendem gezeigt wird, zu demselben Kalisalz der Metanitroorthotoluidinparasulfosäure.

Nach 1 bin ich folgendermassen vorgegangen:

50 gr. Kalisalz der Orthotoluidinsulfosäure, welch letztere nach Angabe von *Neville* und *Winter* durch Schmelzen von Ortho Toluidin mit concentrirter Schwefelsäure auf 180° dargestellt worden waren, wurden mit Essigsäure anhydrid in dem Verhältniss von 1 Mol. Kalisalz zu 2 Mol. Anhydrid versetzt, und zwei Stunden lang auf dem Oelbad, bis anfangs auf 138° später 120° erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wurde das erkaltete Acetylderivat in 500 gr.

concentrirter Schwefelsäure gelöst. Nach dieser Operation wurde nitrirt, zu diesem Behuf wurde auf je 1 Mol. des Acetylproducts 1 Mol. mit der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzte concentrirte Salpetersäure angewandt. Die Nitrirung wurde bei einer Temperatur von $+10^0$ vorgenommen, da erst bei diesem Punkt die Reaction eintrat, welche überdies noch sehr gemässigt vor sich ging, weshalb vorgezogen wurde, das Product noch 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen zu lassen. Daraufhin wurde das während dieser Zeit sich dunkelroth gefärbte Nitroderivat auf Eis gegossen; nach kurzer Zeit schied sich die erwartete Nitrotoluidinsulfosäure in schönen gelben Nadeln aus; selbige erwiesen sich jedoch in Wasser und Alkohol so leicht löslich, dass es unmöglich war, dieselben mit den obenerwähnten Mitteln von der anhaftenden Schwefelsäure zu befreien. Es wurde deshalb auf anderem Wege vorgegangen. Das Nitroderivat wurde sogleich in Wasser gegossen, die Schwefelsäure mit Baryumcarbonat abgesättigt, das gebildete Baryumsulfat abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, und das in Lösung gegangene Barytsalz der Nitrosulfosäure bis etwa ein Liter Consistenz auf dem Wasserbade eingedampft; daraufhin wurde mit kohlensaurem Natron das Barytsalz in das Natronsalz umgewandelt, das gefällte Baryumcarbonat abfiltrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen, das Filtrat bis auf einen halben Liter wieder eingedampft, und schliesslich mit concentrirter Kalilauge das Kalisalz der neuen Nitrotoluidinsulfosäure ausgefällt; dasselbe wurde abfiltrirt, aus heissem Wasser in möglichst concentrirter Lösung einige Mal umkrystallisirt, bei 100^0 getrocknet und schliesslich der Analyse unterworfen.

0,2235 gr. Substanz lieferten 0,2568 gr. Kohlensäure und 0,057 gr. Wasser.

0,2141 gr. Substanz gaben ein Volum von 19,2 ccm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 755 mm und einer Temperatur von 20^0 C.

0,3488 gr. Substanz gaben 0,2956 gr. Baryumsulfat.

0,1601 gr. Substanz gaben 0,0525 gr. Kaliumsulfat.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(NH_2)(NO_2)(SO_3K)$

		Gefunden:
Kohlenstoff . . .	31,11 %	31,33 %
Wasserstoff . . .	2,59 %	2,83 %
Stickstoff	10,37 %	10,45 %
Schwefel	11,86 %	11,63 %
Kalium	14,44 %	14,69 %
Sauerstoff . . .	29,63 %	— %

Das Kalisalz krystallisirt in schönen gelben Nädelchen, welche in kaltem sowie heissem Wasser überaus leicht löslich, weniger in Alkohol, und in Aether ganz unlöslich sind. Durch Neutralisation der concentrirten wässrigen Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure fällt nach längerem Stehen, die freie Metanitrotoluidinsulfosäure aus, selbige krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln, die ebenfalls in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind.

Die wässrige Lösung gibt analog der Orthonitrosulfanilsäure von *Nietzki* und *Lerch* weder mit Baryumchlorid, noch Ammoniak oder kohlensauren Alkalien einen Niederschlag.

Durch starkes Kochen mit Kalilauge entwickelte sich Ammoniak, und es wird jedenfalls das Kalisalz der Metanitroparakresolsulfosäure gebildet, was durch dieselbe Reaction *Nietzki* und *Lerch,* bei der Bildung der Orthonitrophenolsulfosäure aus Sulfanilsäure nachgewiesen haben.

Was nun die zweite Methode anbelangt, um zu demselben Nitroproduct zu gelangen, so benützte ich ebenfalls wieder eine Methode von *Nietzki* und *Benkiser,* welche dieselben zur Darstellung der Orthonitrosulfanilsäure angewandt haben.

Ich ging vom Orthoacettoluid aus, welches in der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure von ca. 20% Anhydridgehalt aufgelöst, und auf dem Wasserbad so lang erwärmt wurde, bis sich alles sulforirt hatte. Bei der Nitrirung und weiteren nöthigen Operationen, wurde ebenso verfahren wie bei der schon beschriebenen ersten Methode. Es wurde so dieselbe Metanitroorthotoluidinparasulfosäure erhalten, was durch Abspaltung der Sulfogruppe bewiesen wurde.

a. Abspaltung der Sulfogruppe.

Um zu erfahren, welche Stellung die Nitrogruppe, in den beiden dargestellten Nitrotoluidinsulfosäuren eingenommen hatte, wurde zur Abspaltung der Sulfogruppe geschritten.

Die Sulfogruppen der Kohlenwasserstoffe lassen sich bekanntlich auf zweierlei Arten abspalten, entweder durch trockene Destillation oder glatter durch Erhitzen der Sulfosäure mit concentrirter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder Wasser in eingeschlossenem Rohr auf 150—200°.

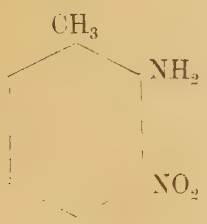
Ich benutzte die zweite Methode; Je 2 gr. des auf verschiedenen Wegen dargestellten Kalisalzes der Nitrosulfosäuren wurden mit der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 170—180° zwei Stunden lang erhitzt; da vermuthet wurde, dass die Nitrogruppe zur Amidogruppe in Ortho Stellung bei beiden Sulfosäuren getreten und die Ortho Nitrotoluidine mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so wurde diese Eigenschaft zur Reinigung des Products benützt.

Es ging in der That mit den Wasserdämpfen das flüchtige Orthonitrotoluidin als gelbes Oel über, welches in der Vorlage in gelben Krystallen sich absetzte.

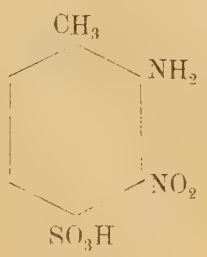
Der Schmelzpunkt der beiden getrennt überdestillirten Nitrotoluidine wurde zu 97° bestimmt, welcher also mit dem von *Lellmann* und *Würthner* dargestellten Nitrotoluidin übereinstimmte.

Der Nitrotoluidinsulfosäure kommt also folgende Constitution zu:

Nitrotoluidin:



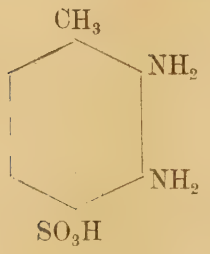
Nitrotoluidinsulfosäure:



Ein Versuch die Sulfogruppe durch die Cyangruppe zu ersetzen, um so zur Orthonitroamidotoluolbenzoesäure zu gelangen, misslang, da deutlich ein Geruch nach Ammoniak auftrat, ein Zeichen also, dass die Amidogruppe bei dieser Operation vernichtet wurde.

II.

Orthodiamidotoluolparasulfosäure.



Um zu diesem Körper zu gelangen, wurde von dem Kalisalz der Nitrotoluidinsulfosäure ausgegangen, welches mit Zinnchlorür uud Salzsäure reducirt wurde.

Es wurde das Verhältniss von einem Mol. Zinnchlorür und 4 Mol. Salzsäure gewählt. Zuerst wurde das Zinnchlorür in Salzsäure gelöst, und alsdann langsam die Nitrosulfosäure unter fortwährendem Herumschütteln eingetragen; die noch gelbgefärbte Lösung wurde daraufhin noch einige Stunden, unter Zusatz einiger Zinnstückchen, bis zur vollkommenen Entfärbung auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich rasch filtrirt.

Beim Erkalten krystallisirte alsbald das Diamin in weissen Nädelchen heraus, welche jedoch noch mit Chlorkalium verunreinigt waren. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser gelang es, das Diamin rein darzustellen; dasselbe wurde bei 120 ° getrocknet.

Die Analyse ergab folgendes Resultat: 0,2403 gr. Substanz gaben 0,3691 gr. Kohlensäure und 0,11 gr. Wasser.

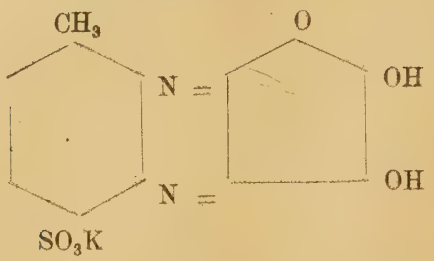
0,1295 gr. Substanz gaben ein Vol. von 23 ccm. Stickstoff bei 743,3 mm. Bar. und 20 ° C.

Berechnet für $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\\NH_2\\SO_3H\end{cases}$

		Gefunden:
Kohlenstoff	41,58%	41,88%
Wasserstoff	4,95%	5,08%
Stickstoff	13,86%	13,85%

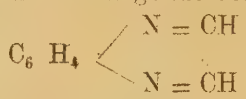
Die Orthodiamidotoluolparasulfosäure krystallisirt aus heissem Wasser wie Alkohol in schönen farblosen Nädelchen, welche in kaltem Wasser und Alkohol beinahe unlöslich, in ätzenden und kohlensauren Alkalien jedoch sehr leicht löslich sind. Mit Eisenchlorid entsteht dunkelrothe Färbung, jedoch kein Niederschlag. Mit Krokonsäure entsteht das betreffende Azin, während mit andern Doppel-Ketonen es nicht gelang, Azine darzustellen.

Einwirkung von Krokonsäure auf Orthodiamidotoluol-parasulfosäure.



Lässt man auf Orthodiamine Aldehydsäuren, Diketone oder Krokonsäuren, welche zwei benachbarte COgruppen enthalten, einwirken, so bilden sie unter Austritt von zwei Molekülen Wasser krystallinische Verbindungen, welche unter dem Namen Azine zusammengefasst werden.

Hinsberg war der erste, welcher diese Reaction beobachtete, indem er nämlich Ortho-Phenylendiamin auf Glyoxal einwirken liess, erhielt er einen Körper, welchen er Chinoxalin nannte und dem folgende Constitution zukommt:



Es wurde nun durch Combination der Krokonsäure auf Orthodiamidotoluol-Parasulfosäure ein Körper dargestellt, welcher ebenfalls der Classe der Azine angehört.

Zur Darstellung des Azins wurde in eine wässrige Lösung von Orthodiamido Toluolsulfosäure eine salzsaure Lösung von Krokonsaurem Kali beide zu gleichen Gewichtstheilen, eingetragen. Sofort trat eine tiefschwarze Färbung ein und nach kurzer Zeit zeigte sich am Boden des Gefässes eine schwarze Krystallmasse, das erwartete Azin. Dasselbe wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1936 gr. Substanz gaben 0,2830 gr. Kohlensäure und 0,0469 gr. Wasser.

0,2058 gr. Substanz gaben ein Volum von 14 ccm Stickstoff bei 745,3 mm. Bar. und 14 ° C.

0,3311 gr. Substanz gaben 0,0801 gr. Kalisulfat.

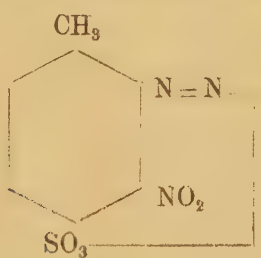
Berechnet für $C_6 H_2 \begin{cases} CH_3 \\ N \\ N \\ SO_3K \end{cases} C_5 H_2 O_3 + H_2O$

		Gefunden:
Kohlenstoff	39,56%	39,56%
Wasserstoff	2,47%	2,69%
Stickstoff	7,69%	7,83%
Kalium	10,71%	10,84%.

Das Azin bildet feine blauschwarze Nädelchen, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol jedoch ganz unlöslich sind.

Phenylhydrazin und Hydroxylamin wirken auf das Azin ein unter Bildung krystallinischer Producte, oximähnlicher Natur.

Metanitroorthodiazotoluolparasulfosäure.



Aus dem Kalisalz der Nitroamidotoluol-Sulfosäure wurde durch Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure die entsprechende Diazoverbindung gewonnen. Folgendermassen wurde vorgegangen.

In einem Molekül des Kalisalzes, in wässriger Lösung, wurde Salzsäure in Ueberschuss zugesetzt, und bis — 5° abgekühlt, daraufhin wurde unter Herumrühren ein Molekül in Wasser gelöstes salpetrigsaures Natron hinzugefügt,

sofort entfärbte sich die gelbe Lösung, und nach einiger Zeit schieden sich schön gelb gefärbte Nädelchen aus; dieselben wurden abfiltrirt und gut mit Wasser und Alkohol nachgewaschen. Man muss in möglichst concentrirten Lösungen arbeiten, da sonst die Ausbeute eine zu geringe wird. Die Diazoverbindung wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,199 gr. Substanz gaben 0,2541 gr. Kohlensäure und 0,0449 gr. Wasser.

0,1726 gr. Substanz gaben bei 737 mm. Bar. und 23° ein Volumen von 27 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_6 H_2 \begin{cases} CH_3 \\ N=N \\ NO_2 \\ SO_3 \end{cases}$

		Gefunden:
Kohlenstoff	34,56%	34,82%
Wasserstoff	2,06%	2,50%
Stickstoff	17,28%	17,58%

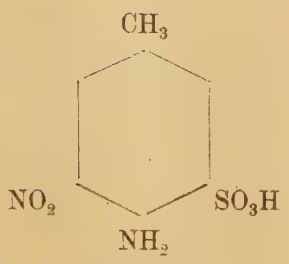
Die Diazoverbindung besteht aus schönen gelb gefärbten explosiven Nädelchen, welche in kaltem Wasser sehr wenig, in Alkohol ganz unlöslich sind. Die auf 65° in Wasser erhitzte suspendirte Diazoverbindung zersetzt sich unter Stickstoffentwicklung, und es wird jedenfalls das betreffende Phenol gebildet.

Es wurde die Diazoverbindung benützt, um einen Naphtolfarbstoff zu combiniren. Zu diesem Zweck wurde ein Molekül naphtoldisulfosaures Natron, sogenanntes R Salz in Alkali gelöst, und ein Molekül der in Wasser fein vertheilten Diazoverbindung zugefügt, sofort trat eine tiefrothe Färbung auf; nach Zusatz von Kochsalz gelang es, den Farbstoff auszuscheiden. Derselbe wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Naphtolfarbstoff hat die Eigenschaft, mit schön rother Farbe thierische Faser zu färben. Es kommt ihm folgende Constitution zu:

$$C_6 H_2 \begin{cases} CH_3 \\ N=N \\ NO_2 \\ SO_3Na \end{cases} - C_{10} H_4 \begin{cases} (SO_3Na)_2 \\ (OH)b \end{cases}$$

Metanitroparatoluidinmetasulfosäure.



Zur Darstellung der Paratoluidinsulfosäure verfuhr ich nach Angabe von *Neville* und *Winter,* indem Paratoluidin mit concentrirter Schwefelsäure auf 210—230° C. erhitzt wird. Zur Nitrirung dieser Säure wurde genau so vorgegangen wie bei der schon besprochenen Orthotoluidinparasulfosäure, indem das Kalisalz der Sulfosäure mit Essigsäureanhydrid acetylirt, und darauf in Schwefelsäure aufgelöst wurde. Das Acetylproduct nitrirte ich mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure bei 0°.

Der ganze Unterschied beim Nitriren zwischen Ortho- und Paratoluidinsulfosäure besteht also darin, dass Erstere sich erst bei 10°, Letztere schon bei 0° nitriren lässt. Das Nitroderivat wurde in Wasser gegossen, mit Baryumcarbonat abgesättigt, filtrit, das Filtrat mit kohlensaurem Natron behandelt, das gebildete Baryumcarbonat abfiltrit, das Filtrat eingedampft, und aus der concentrirten Lösung das Kalisalz der Metanitroparatoluidinsulfosäure ausgefällt, mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, und schliesslich der Analyse unterworfen:

0,247 gr. Substanz gaben 0,2816 gr. Kohlensäure und 0,0648 gr. Wasser.

0,1758 gr. Substanz gaben ein Volum von 16 ccm. Stickstoff bei 726,4 mm. Bar. und 17° C.

Berechnet für $E_6 H_2 \begin{cases} CH_3 \\ SO_3 \\ NH_2 \\ NO_2 \end{cases}$

		Gefunden:
Kohlenstoff	31,11%	31,09%
Wasserstoff	2,59%	2,91%
Stickstoff	10,37%	10,32%
Kali	14,44%	
Schwefel	11,86%	

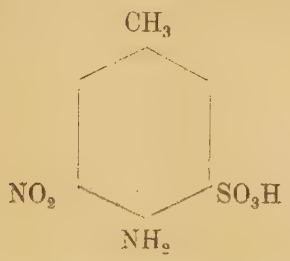
Die Substanz krystallisirt in schönen orangegelb gefärbten Nädelchen, welche in Wasser leicht, dagegen in Alkohol schwer löslich sind. Sonst zeigt es genau dieselben Eigenschaften des Kalisalzes der Metanitro-Orthotoluidin-Parasulfosäure.

Durch Neutralisiren mit Salzsäure erhielt ich in concentrirter Lösung die freie Sulfosäure in schwachgelb gefärbten Nadeln, welche ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

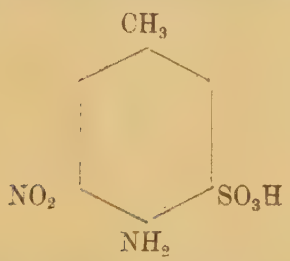
a. Abspaltung der Sulfogruppe.

Zur Bestimmung der Stellung der Nitrogruppe zur Amidogruppe, wurden wiederum zwei Gramm des Kalisalzes der Metanitroparatoluidinsulfosäure mit der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, und zwei Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 170—180° C erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre trat der characteristische Geruch des Orthonitrotoluidins auf. Ich trieb deshalb das Röhrenproduct wiederum zur Reinigung mit Wasserdämpfen über, und unterwarf die in der Vorlage sich angesammelten gelben Nädelchen der Schmelzpunktsbestimmung.

Das Orthonitroamidotoluol schmilzt bei 114°, und stimmt also mit dem von *Beilstein* und *Kuhlberg*, durch Nitriren des Paraacettoluids mit rauchender Salpetersäure dargestellten Nitrotoluidin vollständig überein. Der Nitroparatoluidin-Sulfosäure kommt also folgende Constitution zu:



Orthodiamidometatoluosulfosäure.



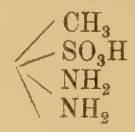
Um zu diesem Körper zu gelangen, wurde auf je ein Molekul der Nitrotoluidinsulfosäure zwei Moleküle Zinnchlorür und 6 Moleküle Salzsäure angewandt. Das Zinnchlorür wurde in Salzsäure gelöst, und allmählich unter Herumschütteln des Kölbchens das fein vertheilte Nitroproduct hinzugebracht.

Die Flüssigkeit entfärbte sich sehr rasch, und es trat alsbald das weisse Diamin auf. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, unter Zusatz einiger Zinnstückchen, wobei alles sich reducirt hatte, wurde rasch abfiltrirt.

Beim Erkalten der Lösung krystallisirte das Diamin in prachtvollen Nädelchen heraus; dieselben wurden noch einige Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 120° C getrocknet und der Analyse unterworfen:

0,2127 gr. Substanz gaben 0,326 gr. Kohlensäure und 0,102 gr. Wasser.

0,2019 gr. Substanz gaben ein Volum von 24,8 cm. Stickstoff bei 738,7 mm. Bar. und 19° C.

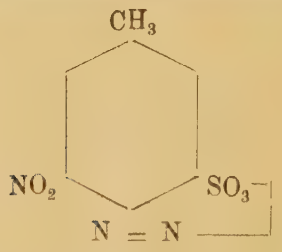
Berechnet für C_6H_2 

		Gefunden:
Kohlenstoff	41,58%	41,80%
Wasserstoff	4,95%	5,32%
Stickstoff	13,86%	14,02%

Das Orthodiamidoproduct krystallisirt in metallglänzenden weissen Nädelchen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Durch Lösen des Diamidoderivats in kohlensaurem Natron krystallisirt das betreffende Natronsalz heraus. Mit Eisenchlorid entsteht weder Niederschlag noch Färbung, ebenso reagirte dieses Orthodiamidoderivat wider Erwarten nicht mit Doppelketonen.

Schliesslich ist über den Körper noch zu bemerken, dass derselbe höchst beständig und nur sehr schwer verbrennbar ist.

Metanitrometadiazotoluolsulfosäure.



Dieser Körper wurde auf gleiche Art dargestellt wie die Diazoverbindung der Orthotoluidinsulfosäure. Es wurde ein Molekül des Kalisalzes der Nitrotoluidinmetasulfosäure in verdünnter Salzsäure aufgelöst, bis — 5° abgekühlt und ein Molekül in Wasser gelöstes Natriumnitrit hinzugefügt, die rothgelbe Lösung entfärbte sich sofort, und alsobald schieden sich farblose Nädelchen der Diazoverbindung aus. Dieselben

wurden abfiltrirt und so lange mit Wasser und Alkohol nachgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit sich als ganz farblos erwies, ein Zeichen, dass kein unzersetztes Nitroproduct mehr auf dem Filter verblieben war.

Das so gereinigte Product wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2023 gr. Substanz gaben 0,2556 gr. Kohlensäure und 0,0401 gr. Wasser.

0,1629 gr. Substanz gaben ein Volum von 24,5 ccm. Stickstoff bei 745 mm. Bar. und 20° C.

Berechnet für $C_6 H_2 \begin{cases} CH_3 \\ SO_3 \\ N=N- \\ NO_2 \end{cases}$

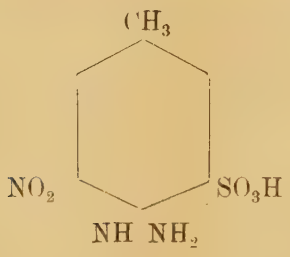
		Gefunden:
Kohlenstoff	34,56%	34,45%
Wasserstoff	2,06%	2,20%
Stickstoff	17,28%	17,25%

Die Diazoverbindung besteht aus farblosen Nädelchen, welche in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich sind.

Erhitzt man die in Wasser suspendirte Diazoverbindung auf 50°, so tritt unter Stickstoffentwicklung die vollkommene Lösung der Substanz ein; wahrscheinlich ist in der schwach roth gefärbten Lösung das Phenol enthalten.

Die Diazoverbindung explodirt durch Stoss oder Reibung auf das Heftigste.

Metanitroparahydrazintoluolmetasulfosäure.



Es wurde zur Darstellung dieses Körpers die Methode benützt, die schon Nietzki und Lerch bei der Darstellung der Orthonitrohydrazinbenzolparasulfosäure gebraucht haben, nämlich die Methode von *V. Mayer* und *Secco*.

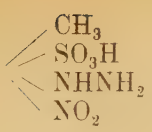
Es wurde für je für ein Molekül der Diazoverbindung drei Moleküle Zinn-Chlorür, welche in concentrirter Salz säure aufgelöst wurden, angewandt. Die Nitrodiazotoluol sulfosäure wurde in Wasser fein suspendirt und allmählich zu der auf — 5° abgekühlten Zinnchlorürlösung gebracht Es trat jedesmalige Temperaturerhöhung um etwa 4—5° ein.

Die Flüssigkeit färbte sich immer intensiver gelb, und nach einiger Zeit schieden sich feine gelb gefärbte Nädelchen aus, das erwartete Hydrazin.

Dasselbe wurde rasch abgesaugt und mit Alkohol und Wasser nachgewaschen. Zur vollkommenen Reinigung löste ich das Hydrazin in kohlensaurem Natron und fällte alsdann wieder mit Salzsäure die Verbindung aus; der so ganz rein dargestellte Körper wurde bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen:

0,2152 gr. Substanz gaben ein Volum von 32 ccm. Stickstoff bei 741,4 mm. Bar. und 20° C.

0,1684 gr. Substanz gaben 0,2098 gr. Kohlensäure und 0,0523 gr. Wasser.

Berechnet für C_6H_2 

		Gefunden:
Kohlenstoff	34,00%	33,97%
Wasserstoff	3,64%	3,45%
Stickstoff	17,00%	16,98%

Das Hydrazin bildet farblose Prismen, die in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich sind, in kohlensauren wie ätzenden Alkalien sind sie dagegen sehr leicht löslich und fallen aus diesen Lösungen mit Salzsäure wieder aus.

Da ich zu wenig von der Substanz zur Verfügung hatte, konnte ich leider nicht eingehender die Eigenschaften des Hydrazin's untersuchen.

Metanitroparatoluidin-Orthosulfosäure.

Zur Darstellung des Ausgangsproducts der para-Toluidinorthosulfosäure, wird para-Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure sulforirt und alsdann reducirt.

Um zum Nitroproduct dieser Sulfosäure zu gelangen, wurde ebenfalls wie bei den schon beschriebenen Sulfosäuren das betreffende Kalisalz angewandt. Dasselbe wurde gleichfalls mit Essigsäureanhydrid acetylirt und das Acetylproduct, nachdem es in concentrirter Schwefelsäure sich aufgelöst hatte, zur Nitrirung, die bei 0° vorgenommen, mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure versetzt. Nach 3—4 Stunden wurde das Nitroproduct in Wasser gegossen, mit Baryumcarbonat abgesättigt, filtrirt, mit kohlensaurem Natron das Filtrat versetzt, wiederum filtrirt, eingedampft, und schliesslich aus der ziemlich concentrirten Lösung das Kalisalz der neuen Nitrotoluidinsulfosäure ausgefällt.

Nachdem es einigemal aus Wasser umkrystallisirt worden war, wurde es bei 110° getrocknet. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2508 gr. Substanz gaben 0,2879 Kohlensäure und 0,0675 gr. Wasser.

0,2196 gr. Substanz gaben ein Volum von 20 ccm. Stickstoff bei 733.6 mm. Bar. und 19° C.

Berechnet für $C_6 H_2 \begin{cases} CH_3 \\ SO_3K \\ NO_2 \\ NH_2 \end{cases}$

		Gefunden:
Kohlenstoff	31,11%	31,37%
Wasserstoff	2,59%	2,99%
Stickstoff	10,37%	10,33%

Das Nitrotoluidinsulfosaure Kali krystallisirt in prachtvollen bis 3 cm. langen rothen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Durch Neutralisiren mit Salzsäure fällt aus der concentrirten wässrigen Lösung die frei Säure aus, selbige krystallisirt in hellgelb gefärbten Nädelchen, die ebenfalls in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Beim Kochen mit Kalilauge macht sich gleichfalls der Geruch nach Ammoniak bemerklich.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu bestimmen, wollte ich die Sulfogruppe ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr abspalten, jedoch zeigte sie sich so fest gebunden, dass es weder mit Schwefelsäure noch concentrirter Salzsäure gelang, die Sulfogruppe zu eleminiren.

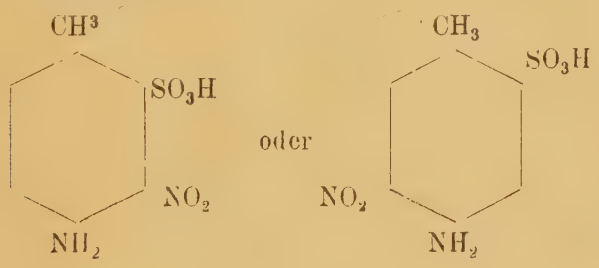
Da jedoch vermuthet wurde, dass auch hier die Nitrogruppe zur Amidogruppe in Orthostellung getreten war, wurde zur Darstellung des Orthodiamines geschritten, um alsdann vermittelst der Diketone Azine darzustellen, und so die Stellung der Nitrogruppe zu beweisen.

Zur Darstellung des Diamins, wurde genau wie bei den beiden schon dargestellten Orthodiamine der vorhergehenden Sulfosäuren verfahren. Jedoch nach Beendigung der Operationen fiel nicht das erwartete Diamin aus, dasselbe war auch nicht durch Alkohol und Schwefelsäure auszufällen; eine in Kohlensäureatmosphäre eingedampfte klare Lösung, woraus ich vorher durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn

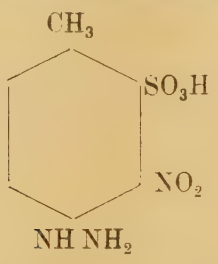
ausgefällt hatte, ergab jedoch bei Zusatz einer wässrigen Lösung von Krokonsäure sofort eine tiefschwarze Färbung und nach kurzer Zeit schieden sich kleine schwarze Nädelchen aus, höchst wahrscheinlich das betreffende Azin, dasselbe war jedoch nicht rein zu erhalten, weshalb keine Analyse unternommen wurde.

Soviel ist jedoch aus der Bildung dieses Farbenumschlags und Ausscheidung der schwarzen Krystallnädelchen zu entnehmen, dass auch hier höchst wahrscheinlich die Nitrogruppe zur Amidogruppe in Orthostellung getreten, resp. ein Orthodiamin vorhanden ist, umsomehr es ja nicht einzusehen ist, warum gerade hier eine Ausnahme von der Regel, dass bei besetzter Parastellung, die neu eintretende Gruppe zur acetylirten Amidogruppe die Orthostellung einnimmt, bestehen soll.

Der Metanitroparatoluidinorthosulfosäure kommt also folgende Constitution zu:



Metanitroparahydrazin-Orthotoluolsulfosäure.



Um zu dieser Verbindung zu gelangen, ist es erst erforderlich, aus der Nitrotoluidin Orthosulfosäure die Diazoverbindung darzustellen, und daraus das erwähnte Hydrazin. Es wurde auf diesem Wege nun auch vorgegangen. Zur Darstellung der Diazoverbindung wurde zu einem Molekül des Nitroamidoproductes ein Molekül Natriumnitrit unter Kühlung hinzugefügt und die entstandene Diazoverbindung abfiltrirt. Dieselbe konnte jedoch keiner Analyse unterworfen werden, da sie schon im Exsiccator über Schwefelsäure sich zu zersetzen begann, deshalb wurde, nachdem die Diazoverbindung abfiltrirt und mit Wasser und Alkohol, worin sie unlöslich ist, genügend nachgewaschen worden war, sofort zur Darstellung der Hydrazinsulfosäure geschritten. Die Diazoverbindung wurde in Wasser suspendirt, und langsam die Mischung in die berechnete Menge auf — 5° C. abgekühlte Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure gebracht. Die Diazoverbindung löste sich sofort auf, und an ihre Stelle schieden sich die feinen gelben Nädelchen der Hydrazinsulfosäure aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol nachgewaschen, und die so rein dargestellte Verbindung bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen:

0,1726 gr. Substanz gaben 0,2176 gr. Kohlensäure und 0,0601 gr. Wasser.

0,1732 gr. Substanz gaben ein Volumen von 27 ccm. bei 730 mm. Bar. und 25° C.

Berechnet für C_6H_2 < CH_3, SO_3, NO_2, $NH\,NH_2$

		Gefunden:
Kohlenstoff	34,00%	34,38%
Wasserstoff	3,64%	3,87%
Stickstoff	17,00%	17,23%

Das Hydrazin krystallisirt in feinen gelben Nädelchen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. In kohlensauren Alkalien löst es sich vollkommen auf, fällt jedoch beim Neutralisiren mit Salzsäure nicht wieder aus, wie das der Fall bei der Metasulfosäure war, weshalb diese sonst so ausgezeichnete Reinigungsmethode nicht angewendet werden konnte. Salpetersaure Silberlösung sowie alkalische Kupferlösung werden sofort reducirt.

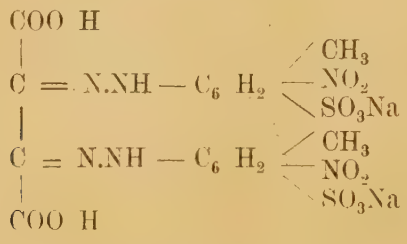
Reductionsmittel wirken auf das Nitrohydrazin mit Leichtigkeit ein, wobei jedenfalls die Amidohydrazinsulfosäure gebildet wird.

Tartrazinfarbstoff.

Wenn Dioxyweinsäure auf Phenylhydrazin einwirkt, so entsteht unter Austritt zweier Moleküle Wasser ein schönes gelbes Product, welches jedoch als Farbstoff sich unbrauchbar erweist, da derselbe durch seine Schwerlöslichkeit sich charakterisirt.

Nimmt man jedoch statt Phenylhydrazin seine Sulfosäure, so entsteht ein gelbes leicht lösliches Product, das in der Praxis als werthvoller Farbstoff vielfache Anwendung findet. *Ziegler*, welcher diesen Farbstoff entdeckte, nannte ihn Tartrazin.

Zur Darstellung eines solchen Tartrazin's liess ich auf je zwei Moleküle Nitrohydrazintoluolorthosulfosäure ein Molekül dioxyweinsaures Natron in stark salzsaurer Lösung einwirken. Die Mischung wurde so lange gekocht bis sich alles gelöst hatte. Bei Zusatz von etwas Kochsalz schied sich nach einiger Zeit ein voluminöser gelber Niederschlag aus, der abfiltrirt, und einige Mal unter Zusatz von etwas NaCl. aus wässriger Lösung umkrystallisirt wurde. Diesem Tartrazin kommt folgende Formel zu, was die Analyse bestätigte:



0,1834 gr. Substanz gaben 0,2223 gr. Kohlensäure und 0,0402 gr. Wasser.

0,2081 gr. Substanz gaben ein Volum von 24 ccm. Stickstoff bei 740 mm. Bar. und 19°C.

		Gefunden:
Kohlenstoff	33,33%	33,05%
Wasserstoff	2,16%	2,43%
Stickstoff	12,96%	13,19%

Die Verbindung kann als das Dinatriumsalz der Dimethyldinitrotartrazindisulfosäure aufgefasst werden. Dieses Tartrazin bildet ein rothgelbes Pulver, welches auf thierischer Faser mit rothgelber Farbe färbt, daher ob dieser Rothstichigkeit als Farbstoff unbrauchbar ist. Reductionsmittel wirken heftig auf das Tartrazin ein. Baryumchlorid sowie Calciumchlorid erzeugen einen Niederschlag der betreffenden Salze.

Zusammenstellung der Resultate der Arbeit.

I. Metanitroorthotoluidinparasulfosaures Kali wird durch Nitration des betreffenden Acetyltoluidinsulfosauren Kalis gewonnen.

Das Salz hat folgende Constitution:

$$C_6H_2 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ NH_2 & 2 \\ NO_2 & 3 \\ SO_3K & 4 \end{cases}$$

a. Die freie Nitrotoluidinparasulfosäure wird durch Neutralisation der wässrigen Lösung des betreffenden Kalisalzes mittelst Salzsäure gewonnen.

b. Die Sulfogruppe der Nitrotoluidinparasulfosäure spaltet sich durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr ab, unter Bildung des Metanitrotoluidin's S.P. 97°, wodurch die Stellung der Nitrogruppe bewiesen wurde.

Constitutionsformel:

$$C_6H_2 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ NH_2 & 2 \\ NO_2 & 3 \end{cases}$$

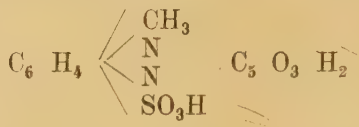
II. Zink und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure reduciren das Metanitroorthotoluidinsulfosaure Kali zu:

Orthodiamidoparatoluolsulfosäure:

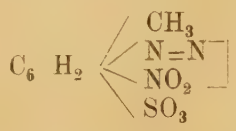
$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ NH_2 & 2 \\ NH_2 & 3 \\ SO_3H & 4 \end{cases}$$

Sie ist eine einbasische Säure und bildet Salze.

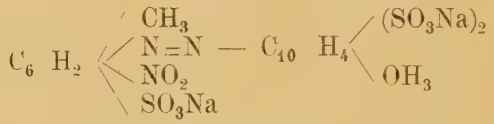
a. Durch Einwirkung der Krokonsäure wurde ein Azin dargestellt und so die Orthostellung der beiden Amidogruppen bewiesen. Das Azin hat folgende Zusammensetzung:



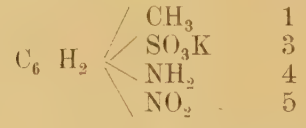
III. Metanitroorthodiazotoluolparasulfosäure wurde durch Diazotirung der Metanitroortholuidinparasulfosäure gewonnen. Sie hat folgende Constitution:



a. Durch Combination des naphtoldisulfosauren Natron mit der Nitrodiazotoluolsulfosäure wurde ein Naphtolazofarbstoff folgender Zusammensetzung hergestellt:



IV. Metanitroparatoluidinmetasulfosaures Kali wurde durch Nitrirung des betreffenden acetyltoluidinsulfosauren Kalis gewonnen. Sie hat folgende Constitution:



a. Die freie Nitrotoluidinsulfosäure wird durch Neutralisation der wässrigen Lösung des betreffenden Kalisalzes mit Salzsäure dargestellt.

b. Zur Bestimmung der Stellung der Nitrogruppe wurde die Sulfogruppe mit verdünnter Schwefelsäure abgespalten, das so erhaltene Nitrotoluidin mit dem S. P 114° hat folgende Zusammensetzung:

$$C_6\ H_2 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ NO_2 & 5 \\ NO_2 & 4 \end{cases}$$

V. Durch Reduction der Metanitroparatoluidinmetasulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde die Orthodiamidometatoluolsulfosäure gewonnen. Dieselbe hat folgende Constitution:

$$C_6\ H_2 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ SO_3H & 3 \\ NH_2 & 4 \\ NH_2 & 5 \end{cases}$$

VI. Durch Diazotirung der Metanitrotoluidinmeta sulfosäure wurde die betreffende Diazoverbindung mit folgender Zusammensetzung dargestellt:

$$C_6\ H_2 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ SO_3 & 3 \\ N=N & 4 \\ NO_2 & 5 \end{cases}$$

VII. Metanitroparahydrazintoluolmetasulfosäure entsteht durch Reduction der betreffenden Diazoverbindung.

Constitution folgende:

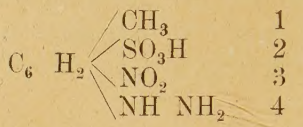
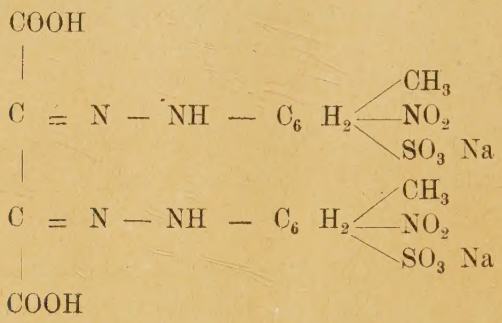
$$C_6\ H_2 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ SO_3H & 3 \\ NH\ NH_2 & 4 \\ NO_2 & 5 \end{cases}$$

VIII. Metanitroparatoluidinorthosulfosaures Kali wurde durch Nitrirung des betreffenden Acetylderivats hergestellt. Zusammensetzung ist folgende:

$$C_6\ H_2 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ SO_3K & 2 \\ NO_2 & 3 \\ NO_2 & 4 \end{cases}$$

a. Durch Neutralisation der wässrigen Lösung mit Salzsäure wurde die freie Metanitroparatoluidinsulfosäure gewonnen.

IX. Metanitroparahydrazinorthotoluolsulfosäure wurde durch Reduction der Metanitroparadiazoorthotoluolsulfosäure gewonnen. Ihre Constitution ist folgende:



X. Tartrazinfarbstoff wurde durch Einwirkung von Dioxyweinsaurem Natron auf ebenerwähnte Hydrazinsulfosäure gewonnen. Ihm kommt folgende Formel zu: